

10 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



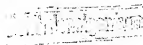
DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3124161 A1

13 Int. Cl. 3-
C23 C1/02

- 21 Aktenzeichen:
22 Anmeldetag:
23 Offenlegungstag:

P 31 24 161,1
19. 6. 81
4. 3. 82



- 24 Unionspriorität: 25 26 27
09.07.80 LU 82598
28 Anmeldur:
ARBED S.A. 2930 Luxembourg, LU

- 29 Erfinder:
Le Hamette, Jean de, 4489 Balvaux, LU; Dondelinger,
Jacques, 3465 Dudelange, LU; Lamesch, Jean, 4082
Esch/Alzette, LU

- 30 Vertreter:
Seif, A., Dr.-Ing.; Zapf, C., Dipl.-Ing., Pat. Anw., 5600
Wuppertal

31 »Verfahren zum Warm-Metallisieren von Metallgegenständen«

Verfahren zum Warm-Metallisieren von Metall-Gegenständen, insbesondere durch Aufbringen eines Belags auf Zinkbauteile und mit Bestandteilen von Aluminium oder anderen Leichtmetallen, wie insbesondere Silizium und Magnesium, wobei der zu metallisierende Gegenstand bekannten Behandlungen unterworfen wird, die eine ausreichende Haftung des Belags im Rahmen der konventionellen Gasverflüchtigung mit Zink als eine Gewährleistung, wobei diese Behandlungen für die schrittweise Metallisierung in einer Salzbad-Behandlung und für die kontinuierliche Metallisierung in einer Glühbehandlung bestehen, wobei der vorbehandelte Gegenstand zunächst in einem Flüssigkeitsbad aus Zink und danach in einem Flüssigkeitsbad aus einer jeweiligen den abschließenden Belag bildenden Legierung eingebracht wird. Das Eintauchen zur abschließenden Beschichtung in einem Flüssigkeitsbad aus Zink und Aluminium und einem Leichtmetall, vorzugsweise Silizium oder Magnesium, erfolgt bei Temperaturen im Bereich von ca. 600° C. (31 24 161)

DE 3124161 A1

DE 3124161 A1

II/d/2133

ARBED S.A.,
avenue de la Liberté,
L-2930 LUXEMBOURG

Ansprüche:

- 1) Verfahren zum Warm-Metallisieren von Metall-Gegenständen, insbesondere durch Aufbringen eines Belags auf Zinkbasis und mit Bestandteilen von Aluminium und anderen Leichtmetallen, wie insbesondere Silizium und Magnesium, wobei der zu metallisierende Gegenstand bekannten Behandlungen unterworfen wird, die eine ausreichende Haftung des Belags im Rahmen der konventionellen Galvanisierung mit Zink alleine gewährleisten, wobei diese Behandlungen für die schrittweise Metallisierung in einer Salzbad-Behandlung und für die kontinuierliche Metallisierung in einer Glühbehandlung bestehen, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t, daß der vorbehandelte Gegenstand zunächst in einem Flüssigkeitsbad aus Zink
- 5
- 10

- 2 -

und danach in einem Flüssigkeitsbad aus einer jeweils den abschließenden Belag bildenden Legierung eingebracht wird.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Eintauchen in das Zink-Flüssigkeitsbad bei Temperaturen im Bereich von 450° C erfolgt.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Eintauchen zur abschließenden Beschichtung in einem Flüssigkeitsbad aus Zink und Aluminium und einem Leichtmetall, vorzugsweise Silizium oder Magnesium, bei Temperaturen
- 15 im Bereich von ca. 600° C erfolgt.
- 20 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem zweiten, abschließenden Bad kontinuierlich eine Menge von Legierungselementen zugegeben wird, die dem Zink-Überschuß entspricht, der kontinuierlich in diesem Bad hervorgerufen wird.
- 25 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den beiden Verfahrensschritten der ersten und der abschließenden Metallisierung eine Phase zur intensiven Trocknung vorgesehen ist.
- 30 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweildauer in dem ersten und zweiten Me-

- 3 -

tallisierungsbad in Abhängigkeit von dem Zink-Gehalt des abschließenden zweiten Bades geregelt wird, und zwar derart, daß die Verweildauer im ersten Bad in dem Maße verlängert wird, wie der Zink-Gehalt im zweiten, abschließenden Bad abnimmt.

5

10

15

7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, g e k e n n z e i c h n e t d u r c h zwei Behälter (2,3), von denen der erste ein Zink-Bad und der zweite ein Legierungsbad enthält und beide Behälter Mittel zum Heizen und zur Temperaturregelung sowie zur Metallzufuhr aufweisen und ebenfalls Mittel, die einen kontinuierlichen Transport der zu metallisierenden Gegenstände sukzessiv von dem ersten zum zweiten Behälter ermöglichen.

20

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, g e k e n n z e i c h n e t d u r c h am Ausgang des ersten Behälters (2) angeordnete Mittel, die eine Umleitung nach der Beendigung des ersten Eintauchens ermöglichen.

25

9. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß im ersten Behälter Mittel vorgesehen sind, die eine jeweils passende Verweildauer des zu metallisierenden Gegenstandes im Metallisierungsbad ermöglichen.

4.

II/d/2133

ARBED S.A.,
avenue de la Liberté,
L-2930 LUXEMBOURG

Verfahren zum Warm-Metallisieren von Metallgegenständen

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Warm-Metallisieren von Metallgegenständen, insbesondere durch Aufbringen eines Belages auf Zinkbasis und mit Bestandteilen von Aluminium und anderen Leichtmetallen, wie insbesondere Silizium und Magnesium, wobei der zu metallisierende Gegenstand bekannten Behandlungen unterworfen wird, die eine ausreichende Haftung des Belages im Rahmen der konventionellen Galvanisierung mit Zink alleine gewährleisten, wobei diese Behandlungen für die schrittweise Metallisierung in einer Salzbad-Behandlung und für die kontinuierliche Metallisierung in einer Glühbehandlung bestehen. Weiterhin bezieht sich die vorliegende Erfindung auf eine Vorrichtung zur Durchführung

8
- 1 - 5

des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Es ist seit langem bekannt, daß metallische Oberflächen durch Überzüge auf der Basis von Zink oder von Zinklegierungen, die durch Warm-Metallisierung aufgebracht werden, gegen Korrosionen geschützt werden können.

Die bekannte Metallisierungstechnik besteht dabei darin, den metallischen Gegenstand in einem Zinkbad oder einem Bad aus einer Zinklegierung zu galvanisieren, nachdem eine bestimmte Anzahl von Vorbehandlungen durchgeführt worden ist, um die zu beschichtende Oberfläche mit derartigen Eigenschaften zu versehen, daß der Erhalt einer Beschichtung von guter Qualität sichergestellt wird. Diese Vorbehandlungen umfassen das Entfetten und das Dekapieren durch ein Eintauchen in eine Lösung einer Säure eines Minerals, die Korrosions-Inhibitoren enthält. Darauf wird der Metall-Gegenstand in einem Bad behandelt, das einen dünnen Überzug von Salzen, z.B. von Ammoniumchlorid oder von Zink hervorruft.

Die Zink-Beschichtung wird als gut empfunden, wenn sie ein blankes und glattes Aussehen hat und wenn die Haftung auf der metallischen Basis ausreichend ist. Versuche mit dem Ziel, den Korrosionswiderstand zu verbessern, haben gezeigt, daß Beschichtungen aus einer Zink-Aluminium-Legierung mit einem Aluminiumanteil zwischen 25-70 % einen Korrosionswiderstand aufweisen, der erheblich höher ist als der von einer Beschichtung aus Zink alleine.

6
- / -

Weiterhin hat es sich erwiesen, daß ein zunehmender Gehalt von Aluminium eine sorgfältigere Vorbehandlung der Oberfläche erfordert, als dies bei einer Beschichtung aus Zink alleine der Fall ist. Hiernach verursachen geringste Verunreinigungen, die bei einer Zink-Beschichtung noch zulässig sind, im Falle einer Zink-Aluminium-Legierung unannehmable Fehler in der Oberfläche, z.B. Blasenbildung, Entfestigungen und sogenannte "bare spots" (bloße Stellen).

Dieses Phänomen hat die Konstrukteure industrieller Anlagen für die Beschichtung mit einer Zink-Aluminium-Legierung gezwungen, die Vorbehandlungsverfahren für die Oberfläche durch Entfetten, durch Glühen und andere Prozesse zu verbessern.

Auf dem Gebiet der schrittweisen Galvanisation, auf dem eine extensive Spülung gebräuchlich ist, ist es bis heute unmöglich, eine ausreichend wirksame Behandlung (fluxage) zu erreichen, um den Erhalt einer ausreichend geeigneten Oberfläche für die Beschichtung mit einem hohen Aluminium-Anteil zu gewährleisten.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Metallisierungsverfahren zu schaffen, das die beschriebenen Probleme löst und mit dem eine für die Beschichtung mit einer Zink-Aluminium-Legierung geeignete Oberfläche des zu beschichtenden metallischen Gegenstandes erhalten wird.

Dies wird erfindungsgemäß, ausgehend von dem Verfahren der eingangs beschriebenen Art, dadurch erreicht, daß

7.

- # -

der vorbehandelte Gegenstand zunächst in einem Flüssigkeitsbad aus Zink und anschließend in einem Flüssigkeitsbad aus der Legierung, die die abschließende Beschichtung bildet, eingebracht wird.

5

Die Idee, die die Grundlage der vorliegenden Erfindung bildet, besteht demnach darin, einen speziellen Verfahrensschritt zur Vorbehandlung einzufügen, der aus der bekannten Warmgalvanisierung mit Zink besteht, und zwar zwischen den Verfahrensschritten zur Vorbehandlung, der zu metallisierenden Teile und dem Verfahrensschritt zum Aufbringen der endgültigen Metallisierungsschicht.

10

Somit folgt dem Aufbringen einer ersten Beschichtung aus Zink alleine die endgültige Beschichtung, die bei einer etwa um 150° C höheren Temperatur durchgeführt wird, so daß die erste Beschichtung sozusagen als Fluß-Mittel dient. Sie bildet einen Schirm, der gegen jegliche Oxydation der Oberfläche des Metallteiles wirksam ist.

15

20

Sobald die erste Beschichtung in das abschließende Bad aus der Legierung aus Zink + Aluminium + einem Leichtmetall (Zn + Al + Leichtmetall) bei erhöhten Temperaturen eingetaucht ist, verschwindet diese erste Beschichtung durch Schmelzen schnell, und eine absolut saubere Oberfläche ist für das Aufbringen der abschließenden Beschichtung hergestellt.

25

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Tatsache zu beachten, daß die Zink-Beschichtung das abschließende Bad entsprechend ihrem Abschmelzen anreichert und somit in dieses abschließende Bad stetig eine Menge der Legierungs-Elemente zugegeben werden muß,

30

8.

- 4 -

und zwar entsprechend dem Zink-Überschuß.

Gemäß der Erfindung ist es zweckmäßig, zwischen den Verfahrensschritten der ersten Metallisierung und der Endmetallisierung eine starke Trocknungsphase vorzusehen, deren Zweck darin besteht, die Bildung intermetallischer Schichten zu begrenzen, die im vorliegenden Zusammenhang unerwünscht sind. Hierbei ist es ebenso wichtig darauf zu achten, daß der Übergang vom ersten Wärmebad zum zweiten abschließenden Wärmebad sich in einer auf ein Minimum begrenzten Zeitspanne vollzieht; diese Zeitbegrenzung ist im Hinblick auf eine Verringerung der erforderlichen Heizenergie von Interesse, die zum Durchführen des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgebracht werden muß.

Es hat sich gemäß der Erfindung als nützlich erwiesen, die Dauer der Sintauchzeiten für die erste und zweite, d. h. abschließende Metallisierung in Abhängigkeit von dem Zink-Gehalt des zweiten, abschließenden Bades derart zu regeln, daß die Verweildauer im ersten Wärmebad in dem Maße verlängert wird, wie sich der Zink-Gehalt des abschließenden Bades verringert.

Neben den Vorteilen, die mit der vorliegenden Erfindung im Hinblick auf die erhaltene Beschichtungsqualität erreicht werden, ist ebenso zu erwähnen, daß sich das erfindungsgemäße Verfahren durch seine große Flexibilität auszeichnet. So ist es möglich, das Verfahren gemäß der Erfindung mit einem einzelnen Verfahrensschritt durchzuführen, und zwar zum Metallisieren von Legierungen von Zn-Al-Mg, Zn-Al-Si oder anderen, und in kurzer

3.
- 4 -

Zeit dieses Verfahren auf eine reine Zink-Metallisierung abzuändern, wenn es sich als nützlich erweist. Dieser Wechsel ist absolut technologisch problemlos, denn um ihn durchzuführen, ist es nur erforderlich, den Behälter mit dem reinen Zink-Bad zu benutzen.

Die Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens nach der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie insbesondere zwei Behälter aufweist, von denen der erste ein Zink-Bad und der zweite ein Legierungsbad enthält, und die beiden Behälter Vorrichtungen zum Heizen, zum Regeln der Temperatur und des Metallzusatzes sowie Mittel, um die Teile nacheinander kontinuierlich vom ersten in den zweiten Behälter zu transportieren, aufweisen.

Gemäß der Erfindung ist es ebenfalls vorgesehen, Mittel am Ausgang des ersten Behälters anzuordnen, die es erlauben, das Produkt am Ende des ersten Wärmebades umzuleiten.

Sei es, daß eine konventionelle Metallisierung mit Zink alleine praktisch nur im ersten Behälter durchgeführt wird oder eine Metallisierung gemäß der Erfindung, in beiden Fällen weist mindestens der erste Behälter Mittel auf, die eine passende Verweilzeit des jeweiligen Gegenstandes im Metallisierungsbad ermöglichen.

Die Einfachheit des erfindungsgemäßen Verfahrens und der zur Durchführung erforderlichen Vorrichtung wird nun anhand der anliegenden beiden schematischen Darstellungen erläutert, aus denen sich der chronologische Ablauf der

10.

- 7 -

verschiedenen Verfahrensschritte der Erfindung ebenfalls ergibt.

In Schema 1 ist eine Anordnung nach der Erfindung für
das schrittweise Metallisieren von Rohren, Draht oder
Schrauben (Kleineisenwaren) dargestellt. Nach den be-
kannten Vorbehandlungsschritten, dem Entfetten, dem
Dekapieren und Spülen, erfolgt ein ebenfalls bekanntes
Bintauchen in ein Salzbad 1. Danach ist ein erstes Wärme-
bad mit einem Behälter 2 mit einer Zinkfüllung bei
etwa 450° C vorgesehen, wonach ein zweites, abschließendes
Wärmebad mit einem Behälter 3 mit einer Zink-
Aluminium-X-Legierung (Zn-Al-X) folgt, wobei X ein
Leichtmetall wie beispielsweise Magnesium (Mg) und/oder
Silizium (Si) ist, und die Temperatur in Abhängigkeit
von der Natur und der Konzentration des Zusatzes X
gewählt ist. Vorzugsweise weist das zweite Wärmebad
eine um etwa 150° C höhere Temperatur als das erste
Wärmebad, also eine Temperatur von ca. 600° C, auf.
Wie sich aus dem Schema 1 ergibt, kann gleichzeitig
auch nur die konventionelle Galvanisation mit Zink
alleine durchgeführt werden.

In Schema 2 ist eine Anordnung zum kontinuierlichen Me-
tallisieren dargestellt, wie sie z.B. bei der Rohrher-
stellung, der Blechherstellung und der Drahtherstellung
angewendet werden kann. Hierbei kann sich die Vorbehand-
lung auf eine Glühbehandlung, z.B. in einem Glühofen 4,
beschränken. Am Ausgang des Glühofens 4 wird das Pro-
dukt gegen Oxydation geschützt, indem es durch eine mit
einem inerten Gas beaufschlagten Leitung 5 geführt
wird. Es sind wiederum wie bei dem Verfahren gemäß
dem Schema 1 zwei Behälter 2, 3 vorgesehen, von denen

44.
- 3 -

der Behälter 2 ein Zink-Bad mit einer Temperatur von ca. 450° C aufweist und der Behälter 3 ein Legierungs-Bad mit einer Temperatur von ca. 600° C. Die beiden Behälter 1, 2 umfassen jeder eine Trocknungsvorrichtung 6.

5 Auch bei dieser Vorrichtung ist es möglich, wie bei der Vorrichtung zum schrittweisen Metallisieren gemäß Schema 1, eine konventionelle Galvanisierung mit Zink alleine auszuführen, indem das zu beschichtende Material unmittelbar aus dem Behälter 2 umgeleitet wird.

10 Der Materialfluß in den Schemen 1 und 2 ist durch die Pfeile X angegeben. Die Pfeile Y zeigen an, wie der Materialfluß geführt ist, wenn nur eine reine Zink-Galvanisation in bekannter Weise durchgeführt werden soll.

15

Das aus dem Behälter 3 mit dem Legierungsbad austretende Material weist eine abschließende Beschichtung mit einer Zink-Aluminium-X-Legierung auf, wobei X ein weiterer Bestandteil aus einem Leichtmetall ist. An

20 die Galvanisation im Behälter 3 können sich in bekannter Weise weitere Verfahrensschritte, wie beispielsweise eine Chromatierung oder ein Richten der galvanisierten Gegenstände, anschließen.

25 Eine wichtige Anwendung der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise mit einer Zn-Al-Legierung beschichtete Rohre, die einen verbesserten Korrosionswiderstand gegenüber heißem Wasser besitzen, und zwar im Vergleich

30 zu einfach galvanisierten Rohren.

Nummer: 3124181
Int. Cl. 3: C23C 1/02
Anmeldetag: 19. Juni 1981
Offenlegungstag: 4. März 1982

3125181

CZ3C 1/02

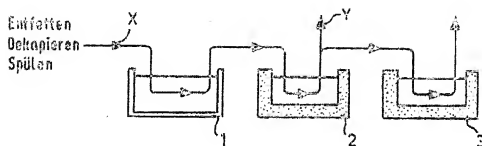
19. Juni 1961

4. März 1982

3124161

- 1/1 - 13.

SCHEMA 1



SCHEMA 2

